

Уточнение нестехиометрических коэффициентов x и y для перовскитовых соединений $A'_{1-x}A''_x B'_{1-y}B''_y O_3$

Д.И. Рудский, А.Р. Лебединская, А.А. Бабенко, А.Х. Сохиев, Н.Б. Кофанова, А.Г. Рудская
Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, 344090
Ростов-на-Дону, Россия
agrudskaya@sfsu.ru

Известно, что замещение атомных позиций типа A и B в перовскитовой структуре с общей формулой ABO_3 допускает нестехиометрию их заселенности. В Mn -содержащих оксидных перовскитах в общем случае возможен дефицит как атомов типа A , так и кислорода [1]. Важнейшим элементом исследований нестехиометрических составов является достоверное определение истинного состава изучаемых объектов.

Используя, кристаллографический метод оценки параметров нестехиометрии x и y в составе $La_{1-x}Mn^{3+}_{1-y}Mn^{4+}_yO_3$, основанный на анализе упругих межатомных связей в модели ионных взаимодействий [2], мы оценили содержание ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в твердых растворах $La_{1-x}Ca_xMn^{3+}_{1-y}Mn^{4+}_yO_3$ с $x = 0,3; 0,5; 0,7$, приготовленных нами методами сорбции, совместного осаждения и традиционным методом твердофазных реакций.

Используя формулу из [2], зависимости среднего параметра приведенной перовскитовой ячейки a от нестехиометрических коэффициентов x и y , длин межатомных связей, коэффициентов жесткости связей и условие электронейтральности построена теоретическая и экспериментальная зависимости среднего параметра перовскитовой ячейки $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ от концентрации ионов Mn^{4+} $a = y(Mn^{4+})$: $a_{теор.} = 3.95 - 0.2x$, $a_{эксп.} = 3.91 - 0.2x$. Используя эти зависимости, мы оценили концентрацию ионов Mn^{4+} в твердых растворах, приготовленных влажными и традиционным методами. Установлено, что в твердых растворах $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ содержание ионов Mn^{4+} не соответствует концентрации ионов Ca^{2+} , как это следовало бы в предположении стехиометрии. По-видимому, в твердых растворах происходит частичная компенсация дефицита заряда в позиции A . Тогда уточненная химическая формула изученных соединений, определенная кристаллографическими методами, имеет следующий вид.

Твердофазный синтез: $La_{0.97}Mn^{3+}_{0.91}Mn^{4+}_{0.09}O_3$ ($x = 0$) [3], $La^{3+}_{0.80}Ca^{2+}_{0.11}Y_{0.09}Mn^{3+}_{0.91}Mn^{4+}_{0.09}O_{2.85}$ ($x = 0,125$) [4], $La^{3+}_{0.57}Ca^{2+}_{0.24}Y_{0.19}Mn^{3+}_{0.81}Mn^{4+}_{0.19}O_{2.90}$ ($x = 0,3$) [4], $La^{3+}_{0.37}Ca^{2+}_{0.37}Y_{0.26}Mn^{3+}_{0.83}Mn^{4+}_{0.27}O_{2.56}$ ($x = 0,5$) [4].

Сорбция: $La^{3+}_{0.96}Mn^{3+}_{0.88}Mn^{4+}_{0.12}O_3$ ($x = 0$) [3], $La^{3+}_{0.65}Ca^{2+}_{0.28}Y_{0.07}Mn^{3+}_{0.93}Mn^{4+}_{0.07}O_{2.79}$ ($x = 0,3$), $La^{3+}_{0.39}Ca^{2+}_{0.39}Y_{0.23}Mn^{3+}_{0.87}Mn^{4+}_{0.23}O_{2.58}$ ($x = 0,5$), $La^{3+}_{0.22}Ca^{2+}_{0.52}Y_{0.26}Mn^{3+}_{0.84}Mn^{4+}_{0.26}O_{2.48}$ ($x = 0,7$).

Совместное осаждение гидроксидов: $La^{3+}_{0.96}Mn^{3+}_{0.89}Mn^{4+}_{0.11}O_3^*$ ($x = 0$) [3], $La^{3+}_{0.54}Ca^{2+}_{0.23}Y_{0.23}Mn^{3+}_{0.77}Mn^{4+}_{0.23}O_{2.66}$ ($x = 0,3$), $La^{3+}_{0.37}Ca^{2+}_{0.37}Y_{0.26}Mn^{3+}_{0.74}Mn^{4+}_{0.26}O_{2.56}$ ($x = 0,5$), $La^{3+}_{0.17}Ca^{2+}_{0.39}Y_{0.45}Mn^{3+}_{0.55}Mn^{4+}_{0.45}O_{2.36}$ ($x = 0,7$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № (0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ).

1. Е.Г. Фесенко, *Семейство перовскита и сегнетоэлектричество* (М.: Атомиздат), 248 с (1972).
2. А.Г. Рудская, *Особенности структур и фазовых переходов Mn-содержащих и родственных перовскитов*. – Диссертация докт. физ.-мат. наук, 355 с (2017).
3. А.Г. Рудская, М.П. Власенко, С.В. Чаговец, А.В. Назаренко, П.Ю. Тесленко, А.Г. Разумная, Н.Б. Кофанова, М.Ф. Куприянов, *Инженерный вестник Дона* **25**, 2 (2013).
4. А.Г. Рудская, Н.Б. Кофанова, Л.Е. Пустовая, М.Ф. Куприянов, Б.С. Кульбужев, *Научные ведомости, серия Физико-математические науки, Белгородский государственный университет* **2(22)**, 11 (2005).